

**DE2108293A1 19720831 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNVERNETZTEN
ODER VERNETZTEN FORMARTIKELN Assignee/Applicant: METALLGESELLSCHAFT AG
Priority (No,Kind,Date) : DE2108293 A 19710220 I Application(No,Kind,Date):
DE2108293 A 19710220 IPC: C 08F 29/02 A Language of Document: NotAvailable Legal
Status: There is no Legal Status information available for this patent**

51

Int. Cl.: C 08 f, 29/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/02

Behördeneigentum

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2108 293

Aktenzeichen: P 21 08 293.9

Anmeldetag: 20. Februar 1971

Offenlegungstag 31. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von unvernetzten oder vernetzten Formartikeln

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder beantragt: Erstling, Rolf, 6051 Rembrücken

DT 2108293

COPY

8.72 209 836 997

5/80

2108293

METALLGESELLSCHAFT AG
Frankfurt/Main
Reuterweg 14

Frankfurt/Main, den 18.2.197
Dr.La/W1

prov. No. 6 6 9 0 LÖ

Verfahren zur Herstellung von unvernetzten
oder vernetzten Formartikeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unvernetzten oder vernetzten Formartikeln auf der Basis von geschäumten oder ungeschäumten Polyolefinen.

Bei solchen Formartikeln ist, neben einer ausreichenden Stabilität und schönem Aussehen oft ein weicher Griff erwünscht. Es ist bekannt, daß man die Eigenschaften von geschäumten Kunststoffen durch den Zusatz von Füllstoffen beeinflussen kann. Diese Füllstoffe können keramischer oder metallischer Natur sein (DBP 851 851).

Es ist ferner bekannt, Polyäthylenschaumstoffe zu vernetzen und je nach dem Vernetzungsgrad weichere und flexiblere Produkte zu erhalten (CS 1 544 971).

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Polyolefine oder Äthylenmisch-polymerisate gleichzeitig Peroxide als Vernetzungsmittel und Füllstoffe zuzugeben, um Schaumstoffe unterschiedlicher Härte und Steifheit herzustellen (CS 1544 746).

- 2 -

COPY
BAD ORIGINAL

In vielen Fällen sind Zusätze an Füllmitteln unerwünscht, weil das Aufschäumverhältnis herabgesetzt oder bei ungeschäumten Massen die erzeugten Produkte zur Sprödigkeit neigen und spezifisch schwerer werden. Auch ist das Einmischen von Füllstoffen in die meist hochviskose Kunststoffmasse recht schwierig.

Auch das Einstellen des Weichheitsgrades geschäumter oder ungeschäumter Kunststoffe mit Hilfe von Vernetzungsmittel ist problematisch, weil trotz gleicher Dosierung oftmals abweichende Ergebnisse erhalten werden. Auch ist die Temperaturführung, insbesondere beim Einsatz organischer Peroxide nicht einfach.

Die an sich naheliegende Maßnahme, den zu verarbeitenden Polyolefinen Weichmacher zuzusetzen, scheitert an der mangelnden Verträglichkeit der Polyolefine mit den üblichen Weichmachern.

Dies gelingt jedoch beim Polyvinylchlorid. Will man beispielsweise Formteile aus Weich-Polyvinylchlorid erzeugen, schäumt man Polyvinylchlorid-Pasten, das heißt Gemische aus Polyvinylchlorid und Weichmacher, nach dem Niederdruck-Verfahren in geschlossenen Formen auf und geliert den Schaum unter einem Druck von max. 5 atü aus (D. Homann, Kunststoff-Schaumstoffe, 1966, Seite 46).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unvernetzte oder vernetzte Formartikel auf Basis von geschäumten oder ungeschäumten Polyolefinen herzustellen, ohne daß der Zusatz von Füllmitteln erforderlich ist. Das Verfahren soll einfach und die Ergebnisse reproduzierbar sein. Der erzeugte Formartikel soll eine hohe Stabilität, gutes Aussehen und einen weichen Griff besitzen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Mischung aus

BAD ORIGINAL - 3 -

COPY

209836/0997

- 3 -

- a) mindestens 50 Gew. % Polyolefine, bezogen auf das Polymer
- b) höchstens 50 Gew. % eines halogenhaltigen Polymers, bezogen auf das Polymer
- c) höchstens 200 Gew. % Weichmacher und/oder Extender für halogenhaltige Polymere, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, jedoch nicht mehr als 30 %, bezogen auf das Gesamtpolymer

verwendet.

Als Polyolefine werden dabei Polyäthylen, Polypropylen oder Copolymerisate aus Äthylen und Propylen bevorzugt.

Als halogenhaltiges Polymer wird vorzugsweise Polyvinylchlorid verwendet. Auch Mischpolymerisate des Vinylchlorids, beispielsweise mit Vinylacetat, sind anwendbar.

Als Treibmittel können die üblichen festen, vorzugsweise stickstoffabspaltenden Verbindungen verwendet werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise Azo-Verbindungen, Sulfohydrazide oder N-Nitroso-Verbindungen. Sie sind unter verschiedenen Handelsnamen bekannt, wie beispielsweise Porofor (Bayer), Unicel (DuPont) und Vulkacel (ICI).

Als Weichmacher sind die bekannten, für Polyvinylchlorid üblicherweise verwendbaren Substanzen brauchbar. Solche Weichmacher sind beispielsweise hochsiedende organische Ester, wie Ester der Phthalsäure, Adipinsäure oder Fettsäuren. Auch sie kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, wie z.B. Mesamoll (Bayer), ein Phenol-Alkylsulfonsäureester. Auch polymerisierfähige Weichmacher, die beim Aufschäumen polymerisieren, können eingesetzt werden.

- 4 -

209836/0997

BAD ORIGINAL
COPY

Im Rahmen der Erfindung können auch sogenannte Extender verwendet werden, das heißt Produkte, die gewisse weichmachende Eigenschaften haben, wie zum Beispiel chlorierte Paraffine oder hochsiedende Mineralöle. Auch Gemische aus Weichmachern und Extendern sind brauchbar.

Will man vernetzte Formartikel herstellen, so gibt man dem aufschäumfähigen Gemisch ein Vernetzungsmittel zu. Als solche haben sich organische Peroxide besonders bewährt. Solche organischen Peroxide sind beispielsweise Di-tert.-butylperoxid, oder Dicumylperoxid, wobei auch Gemische verschiedener Peroxide verwendet werden können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Ausführungsbeispiele näher beschrieben:

Beispiel 1

Es wurde folgende Mischung hergestellt:

70	Gew.Teile	Hochdruck-Polyäthylen (MFI=70; Dichte=0,914 g/cm ³)
30	"	Polyvinylchlorid (K-Wert 50)
15	"	Phenol-alkylsulfonsäureester (Mesamoll; BAYER)
0,7	"	Zinkoxid
3,0	"	Di-tert.butylperoxid
10,0	"	Azodicarbonamid
2,0	"	Tribase (basisches Bleisulfat; Metallgesellschaft Frankfurt/Main)

Die Mischung wird bei 185°C in 20 min in einer üblichen, aus Aluminium gefertigten Form im Umluftwärmeofen zu einem Schaumstoff mit der Dichte 0,05 g/cm³ aufgeschäumt.

Der Schaumstoff ist im Vergleich zu einem ohne Polyvinylchlorid und Weichmachern hergestellten viel weicher im Griff. Ein Schaumstoff ohne Polyvinylchlorid aber mit Weichmacher läßt sich nicht herstellen.

2108293

Beispiel 2

Es wird folgende Mischung hergestellt:

- | | | |
|----|----------|--|
| 70 | Gew.Tle. | Hochdruck-Polyäthylen (MFI 70; Dichte=0,914 g/cm ³) |
| 30 | " | Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Gehalt von 14 Gew. % Vinylacetat (Lucovyl A 6500; Pechiney-St.Gobain) |
| 15 | " | Mesamoll (Weichmacher auf Basis Phenolester des Sulfochlorierungsproduktes von C-12 bis C-18 Paraffinen, BAYER) |
| 1 | " | Calciumstearat |
| 1 | " | Tribase (basisches Bleisulfat; Metallgesellschaft, Frankfurt/Main) |
| 1 | " | Zinkoxid |
| 4 | " | Di-tert.-butylperoxyd |
| 10 | " | Azodicarbonamid |

Die Verschäumung erfolgt nach Beispiel 1. Es werden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 3

Es wird folgende Mischung hergestellt:

- | | | |
|-----|----------|---|
| 70 | Gew.Tle. | Hochdruck-Polyäthylen (MFI 70; Dichte 0,914 g/cm ³) |
| 30 | " | Polyvinylchlorid (K-Wert 50) |
| 20 | " | Diäthylphthalat |
| 2,5 | " | Azodicarbonamid |
| 0,5 | " | Zinkoxid |
| 0,5 | " | Dibutylzinnmerkaptoacetat |

Die Verschäumung erfolgt bei 185° C, während 15 min. Es wird ein Schaum der Dichte 0,12 g/cm³ erhalten, der ein Verhalten wie ein Weichschaum hat.

200038/0007

BAD ORIGINAL
COPY

Beispiel 4

2108293

Aus einer Mischung aus

80	Gew.Tln.	Hochdruck-Polyäthylen (MFI 70; Dichte 0,914 g/cm ³)
20	"	Polyvinylchlorid (K-Wert 50)
20	"	Diöctylphthalat
3,5	"	Azodicarbonamid
0,5	"	Zinkoxid
1	"	Tribase (basisches Bleisulfat; Metallgesellschaft Frankfurt/Main)

wird bei 165°C eine Platte unter Verwendung einer Breit-schlitzdüse extrudiert. Die Platte wird im Infrarotstrahler aufgeschäumt. Es wird ein weicher Schaumstoff der Dichte 0,1 g/cm³ erhalten.

Beispiel 5

Aus einer Mischung aus

80	Gew.Tln.	Hochdruck-Polyäthylen (MFI=70, Dichte 0,914 g/cm ³)
20	"	Polyvinylchlorid (K-Wert 50)
10	"	Diöctylphthalat
20	"	Methacrylsäurebutylester
4	"	Di-tert.-butylperoxid
4	"	Trigonox A 75 (organ.Peroxid der Fa.Oxydo, Emmerich/Rhein)
1	"	Tribase (basisches Bleisulfat; Metallgesellschaft, Frankfurt/Main)

werden bei 200°C in der Presse Platten hergestellt. Die Platten hatten eine erheblich höhere Härte als die ohne Polyvinylchlorid, Diöctylphthalat, Trigonox und Methacrylsäurebutylester hergestellten vernetzten Polyäthylen-Platten. Trotz hoher Härte zeigten die Platten eine hervorragende Biegefestigkeit.

209838/0997

BAD ORIGINAL

COPY 1

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß es auf einfache Weise gelingt, unvernetzte oder vernetzte Formartikel mit hoher Festigkeit und ansprechendem Aussehen zu erzeugen, die sich durch außerordentlich weichen Griff auszeichnen. Auch bei längerer Belastung kehren geschäumte Formkörper auf ihre volle ursprüngliche Höhe zurück. Durch den Zusatz von polymerisationsfähigen Weichmachern ist es aber auch möglich, äußerst harte Formteile, die härter als reines Polyäthylen selbst sein können, herzustellen. Man kann also nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Formteile herstellen, die in ihrer Härte in einer großen Breite je nach Wunsch eingestellt werden können. Die Formkörper sind gegen Wasser und chemische Einflüsse unempfindlich. Der Schäumfaktor ist bei geschäumten Formkörpern hoch und die Ausbildung der Zellen einheitlich.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Härte-einstellungen über einen weiten Bereich zu ermöglichen. Durch den Zusatz von polymerisierfähigen Weichmachern, die beim Schäumvorgang oder beim Herstellen von Formteilen aushärten, hat man eine zusätzliche Möglichkeit, die Härte zu variieren.

Das Verfahren ist wirtschaftlich, weil der übliche relativ teure Weichmacher ganz oder teilweise durch Extender ersetzt werden kann.

1) Verfahren zur Herstellung von unvernetzten oder vernetzten Formartikeln auf der Basis von geschäumten oder ungeschäumten Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung aus

- a) mindestens 50 Gew.% Polyolefine, bezogen auf das Polymer,
- b) höchstens 50 Gew.% eines halogenhaltigen Polymers, bezogen auf das Polymer,
- c) höchstens 200 Gew.% Weichmacher und/oder Extender für halogenhaltige Polymere, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, jedoch nicht mehr als 30 %, bezogen auf das Gesamtpolymer

verwendet.

- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefine Polyäthylen, Polypropylen oder Copolymerisate aus Äthylen und Propylen verwendet.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als halogenhaltiges Polymer Polyvinylchlorid und/oder Mischpolymerisate des Vinylchlorids verwendet.
- 4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man der Mischung ein Treibmittel einverleibt.
- 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Weichmacher polymerisierfähige Weichmacher verwendet.

6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man der Mischung ein Vernetzungsmittel, vorzugsweise ein organisches Peroxid, zusetzt.

7) Mischung aus:

- a) mindestens 50 Gew.% Polyolefine bezogen auf das Polymer,
- b) höchstens 50 Gew.% eines halogenhaltigen Polymers, bezogen auf das Polymer
- c) höchstens 200 Gew.% Weichmacher und/oder Extender für halogenhaltige Polymere, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, jedoch nicht mehr als 30 %, bezogen auf das Gesamtpolymer

gegebenenfalls mit Zusatz von Vernetzungsmitteln und Treibmitteln zur Herstellung von unvernetzten oder vernetzten, geschäumten oder ungeschäumten Formartikeln aus Polyolefinen nach den Ansprüchen 1 bis 6.

8) Unvernetzte oder vernetzte Formartikel aus geschäumten oder ungeschäumten Polyolefinen nach den Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung

- a) mindestens 50 Gew.% Polyolefine, bezogen auf das Polymer,
- b) höchstens 50 Gew.% eines halogenhaltigen Polymers, bezogen auf das Polymer
- c) höchstens 200 Gew.% Weichmacher und/oder Extender für halogenhaltige Polymere, bezogen auf das halogenhaltige Polymer, jedoch nicht mehr als 30 %, bezogen auf das Gesamtpolymer.

BAD ORIGINAL

209836/0997